-1-

"Composition pulvérulente à base d'un composé calco-magnésien"

La présente invention est relative à une composition à base d'un composé calco-magnésien pulvérulent.

On entend par composé calco-magnésien pulvérulent, un ensemble de particules solides, soit sous forme d'hydroxyde, soit sous forme de carbonate, répondant à la formule I ci-dessous :

$$xCa A . (1-x) [yMgA+(1-y)MgO],$$
 (I)

dans laquelle

5

15

20

25

10 A est un groupe = $(OH)_2$ ou = CO_3 , et x et y sont des fractions molaires où $0 < x \le 1$ et $0 \le y \le 1$.

Cette matière calco-magnésienne peut évidemment contenir des impuretés, telles que la silice, l'alumine, etc. à hauteur de quelques pour-cents. D'une manière générale, la taille des particules de cette matière pulvérulente est intégralement inférieure à 1 mm et souvent inférieure à 250 µm.

Un cas particulier de composé calco-magnésien pulvérulent est la chaux éteinte, également appelée chaux hydratée (hydroxyde de calcium — Ca(OH)₂), laquelle peut aussi comprendre des impuretés, telles que la silice, l'alumine, l'oxyde de magnésium, le carbonate de calcium, à hauteur de quelques pour-cents et contenir de l'eau libre, à savoir non liée chimiquement au composé, jusqu'à environ 5 %.

Un tel composé est réputé pour ses difficultés d'écoulement lors du stockage, de la manutention et du transport, en particulier du transport pneumatique en phase diluée, souvent utilisé dans le cas de la chaux éteinte. Ces problèmes d'écoulement, notamment liés à la finesse des particules de la chaux hydratée, se présentent principalement sous la

-2-

forme d'une agglomération des particules entre elles ou d'une accumulation de celles-ci sur les parois. De tels comportements pénalisent l'utilisation dudit composé :

 en réduisant le débit lors du transport pneumatique par dépôt progressif du composé sur les parois, pouvant aller jusqu'au blocage des installations,

5

15

20

25

30

- en perturbant la régulation lorsque le composé est utilisé comme neutralisant de composés acides,
- en nécessitant des opérations de maintenance spécifiques et
 régulières à des endroits parfois peu accessibles.

Il est connu de favoriser l'écoulement des poudres au moyen d'additifs liquides organiques, notamment des surfactants [JP 08-109016, JP 09-165 216]. Cependant, l'incorporation de ces liquides organiques, parfois toxiques, à un composé minéral tel que la chaux éteinte, est souvent contraire à ses applications, en particulier dans le cas d'utilisation pour l'épuration des fumées (problème des composés organiques volatils, consécutifs à la libération des additifs organiques).

La présente invention a pour but l'obtention d'une composition pulvérulente à base d'un composé calco-magnésien, de pureté élevée et entièrement minérale, qui limite les difficultés d'écoulement décrites ci-dessus, sans recourir à un additif organique.

Suivant l'invention on résout le problème ci-dessus, par une composition pulvérulente à base d'un composé calco-magnésien répondant à la formule I donnée précédemment, qui contient, en une quantité inférieure à 5 % en poids de ladite composition, un agent d'écoulement solide minéral choisi parmi le groupe constitué de la vermiculite, de la perlite, de la terre de diatomée et de la silice, sous la forme de particules présentant une taille supérieure à 90 µm.

Par taille supérieure à une valeur donnée, on entend qu'au moins 95 % des particules auront au minimum cette taille supérieure.

- 3 -

De nombreuses méthodes permettent de décrire l'écoulement de produits pulvérulents comme la chaux éteinte. Ces méthodes de diagnostic reposent notamment sur l'utilisation de cellules de cisaillement, en particulier la cellule de Jenike, ou sur la détermination de l'index d'écoulement, basé sur la théorie de Carr ou encore sur la détermination d'angles de friction et de chute.

5

10

15

20

25

30

Cependant, les méthodes de diagnostic d'écoulement, citées ci-dessus, toujours liées à un écoulement sous contrainte (méthodes "statiques"), ne permettent pas de discriminer les différentes compositions pulvérulentes à base de composés calco-magnésiens dans leur comportement à l'écoulement en transport pneumatique (dynamique), à savoir lors d'un véritable écoulement de la poudre en phase diluée dans un flux d'air.

Il est donc apparu nécessaire de mettre au point une méthode de diagnostic, appropriée à l'écoulement de produits pulvérulents en transport pneumatique. Cette méthode consiste à appliquer un test dynamique d'adhérence (TDA) qui est effectué dans un dispositif spécifique.

Ce dispositif est illustré sur la figure unique annexée.

Il comprend une boucle de transport de poudre, formée d'une succession de conduits rectilignes 1, 6 et 8 reliés par les coudes 2 et 7. Le conduit rectiligne 1 présente une longueur de 10 cm en aval du point d'injection de la poudre et un diamètre interne de 2,54 cm et le conduit rectiligne 8 une longueur de 27,5 cm et un diamètre interne de 2,54 cm. Le conduit rectiligne 6 est composé d'un élargissement 3 d'une longueur de 8,90 cm et d'un diamètre d'entrée de 2,54 cm, d'un manchon 4 d'une longueur de 30 cm et d'un diamètre interne de 4,25 cm et d'une réduction 5 d'une longueur de 9,85 cm et d'un diamètre de sortie de 2,54 cm. Les coudes 2 et 7 qui les relient ont un rayon de courbure de 20 cm.

-4-

Le dispositif comprend en outre une source d'air comprimé, sous la forme d'un compresseur 9 qui introduit de l'air sec comprimé dans le conduit 0. Un appareil doseur 10, muni d'une vis transporteuse 11 alimente la substance pulvérulente 12 à étudier dans le conduit 1.

La sortie du dernier conduit rectiligne 8 est reliée à un tuyau souple 13 qui pénètre dans un réservoir 14 par un coude dirigé vers le bas 15. Un ventilateur de tirage 16 d'une puissance de 1200 W et muni d'un filtre 17 d'une surface filtrante totale de 1,2 m² est agencé au sommet du réservoir 14. La substance pulvérulente qui a passé au travers des conduits s'accumule au fond du réservoir 18.

5

10

15

20

25

30

La poudre, alimentée au moyen du doseur 10, est emportée dans le circuit par le courant d'air engendré dans celui-ci. La masse totale de poudre déposée sur les différentes parois des éléments 1 à 8 est déterminée par pesée, après l'essai. Cette masse totale de poudre déposée est rapportée à l'intégrale de la masse dosée et elle est une mesure inverse de la qualité de l'écoulement de la poudre par transport pneumatique en phase diluée dans de l'air.

Les résultats du test décrit ci-dessus sont apparus cohérents avec l'expérience de la mise en œuvre industrielle des composés calco-magnésiens pulvérulents, à savoir que ce test discrimine efficacement les produits présentant des problèmes d'écoulement dynamique de ceux qui ont un comportement satisfaisant.

On constate notamment que, toute autre chose étant égale, un composé calco-magnésien présentera un écoulement dynamique en phase diluée d'autant moins bon que la taille de ses particules sera fine.

Afin d'améliorer l'écoulement dynamique des poudres calcomagnésiennes, l'additif solide minéral a été initialement choisi parmi les composés pulvérulents réputés anti-mottants, anti-agglomérants ou "agents d'écoulement"; on peut citer principalement le talc, la silice, la sépiolite, la vermiculite, la bentonite, la terre de diatomée, le calcaire ainsi que le carbonate, l'oxyde et l'hydroxyde de magnésium.

- 5 -

De façon étonnante, tous les additifs anti-agglomérants cités ci-dessus ne permettent pas systématiquement d'améliorer l'écoulement dynamique des compositions pulvérulentes à base de composés calco-magnésiens, au sens du problèm e posé par la présente invention. En particulier, l'ajout de talc, connu comme agent lubrifiant, n'apporte pas d'effet positif sur l'écoulement dyna mique, voire même, le dégrade. La même observation est faite lorsque la sépiolite ou la bentonite est utilisée comme additif.

L'utilisation comme additif de carbonate, d'oxyde ou d'hydroxyde de magnésium ne conduit qu'à une légère amélioration des résultats du test d'écoulement dynamique, amélioration insuffisante pour résoudre les problèmes d'écoulement évogués ci-dessus.

Par contre, d'une manière imprévisible, l'ajout selon l'invention de vermiculite, notamment "crue", de perlite ou d'une terre de diatomée, en particulier l'attapulgite, ou encore de silice, notamment du sable, conduit à des améliorations significatives de l'écoulement dynamique des compositions pulvérulentes à bas e de composés calcomagnésiens.

La composition pulvérulente à bas de composé calcomagnésien selon l'invention contient l'un ou l'autre ou une combinaison des additifs minéraux parmi la silice, en particulier le sable, la vermiculite, la perlite ou la terre de diatomée, notamment l'attapulgite, à raison de moins de 5 % en poids, de préférence pas plus de 3 %, et très avantageusement pas plus de 2 % en poids de la composition. Il faut maintenir la pureté en composé calco-magnésiem dans la composition selon l'invention à une valeur supérieure à 90 %, de préférence supérieure à 92 %, afin de limiter la dilution du composé calco-magnésien actif et de conserver la performance dans les applications visées.

5

10

15

20

25

-6-

De plus, l'additif minéral précité présentera une distribution de taille de particules plutôt grossière. En effet, contrairement à l'enseignement de documents, qui citent comme additifs de la micro-silice (fumed silicon oxide) ou des minéraux finement divisés, l'additif incorporé dans le composé calco-magnésien suivant la présente invention, devra présenter une taille de particules essentiellement supérieure à 90 μm et de préférence supérieure à 250 μm.

De façon inattendue, les compositions pulvérulentes à base de composés calco-magnésiens selon l'invention présentent un bon écoulement dynamique en phase diluée, sans limitation sur la finesse de leurs particules, contrairement aux observations faites dans le cas des composés calco-magnésiens classiques sans additif où notamment des tailles de particules inférieures à 20 µm ont pour effet un blocage rapide des installations pneumatiques. Cette propriété des compositions selon l'invention permet d'élargir leur champ d'application. En effet, un produit fin réagira mieux, notamment dans de nombreuses applications de la chaux hydratée comme l'épuration des fumées.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail au moyen d'exemples non limitatifs.

20 <u>Exemple 1</u>

5

10

15

25

30

Une chaux éteinte de production industrielle a été choisie comme composé calco-magnésien de référence. Sa pureté est de 95 % en masse de Ca(OH)₂; elle présente une distribution de tailles de particules jusqu'à 250 µm et une teneur en eau libre de 1 %. Cette chaux est introduite dans le doseur du test d'écoulement dynamique prédécrit.

Le dispositif est alimenté en air comprimé sec (point de rosée à 3°C), préchauffé à 30°C, avec un débit de 25 m³/h qui assure une vitesse initiale d'environ 14 m/s. La chaux éteinte de référence est dosée à raison de 1 kg/h. Le test prévoit que 2 kg de matière soit ainsi dosée.

-7-

A l'issue de l'expérience, la masse de chaux éteinte qui s'est accumulée sur les parois de l'ensemble des conduites est déterminée et rapportée à la masse totale dosée, à savoir 2 kg. Dans le cas de la chaux éteinte de référence, le résultat est de 65 g/kg.

Selon l'étalonnage du test dynamique de la présente invention par rapport à la qualité de l'écoulement des produits utilisés industriellement, les composés présentant comme résultat du test moins de 45 g/kg de produit accumulé sur les parois doivent être considérés comme ayant un très bon comportement à l'écoulement dynamique en phase diluée. De la même manière, un composé pour lequel le résultat du test est supérieur à 58 g/kg de produit accumulé aux parois, est considéré comme ayant un comportement à l'écoulement posant des problèmes de mise en œuvre industrielle, notamment lors du transport pneumatique en phase diluée.

15 Exemple 2

5

10

20

25

30

Dans cet exemple 2, on ajoute, à la même chaux éteinte qu'à l'exemple 1, des additifs qui sont des produits industriels, utilisés tels que délivrés.

On ajoute, selon l'invention, de la vermiculite "crue", à concurrence de 2 % en poids de la composition ainsi obtenue, qui fait l'objet d'un mélange afin de l'homogénéiser. La taille des particules de cet additif est supérieure à 90 µm. La composition est alors soumise au test d'écoulement dynamique, dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

Dans le cas du présent mélange de chaux éteinte et de vermiculite crue, le résultat du test est de 40 g/kg de produit accumulé sur les parois, ce qui classe cette composition parmi celle ayant un très bon comportement à l'écoulement dynamique, selon le critère cité à l'exemple 1 (moins de 45 g/kg).

De la même manière, des compositions selon l'invention ont été préparées au départ de la chaux éteinte de l'exemple 1, de façon à contenir 2% en poids, respectivement de vermiculite expansée ou

-8-

exfoliée, de perlite expansée et d'attapulgite. La taille des particules de ces additifs est supérieure à 90 µm. Les résultats du test sont respectivement de 31, 38 et 39 g/kg de produit accumulé sur les parois par rapport à la masse dosée, valeurs caractéristiques des compositions présentant un très bon comportement à l'écoulement dynamique.

5

10

15

20

Afin de mettre en évidence le bénéfice des compositions pulvérulentes à base de composés calco-magnésiens selon l'invention sur la qualité de leur écoulement, il est utile d'exprimer les résultats du test d'écoulement dynamique en termes de pourcentage de réduction de la quantité accumulée sur les parois, par rapport au cas du composé calco-magnésien de référence sans additif. On obtient respectivement 38 %, 52 %, 42 % et 40 % de réduction pour les compositions contenant respectivement la vermiculite crue, la vermiculite expansée, la perlite expansée et l'attapulgite.

Par contre, si on ajoute comme additif, à concurrence de 2% en poids de la composition finale, du talc, de la sépiolite ou de la bentonite, les résultats du test sont respectivement de 64, 60, et 84 g/kg de produit accumulé sur les parois par rapport à la masse dosée. Ces additifs conduisent à l'obtention d'une formule présentant un mauvais comportement à l'écoulement dynamique (résultats > 58 g/kg) voire même un écoulement fortement dégradé par rapport au composé sans additif, dans le cas de la bentonite.

L'ensemble de ces résultats est synthétisé au tableau 1.

	Rapport massique	Pourcentage de réduction de
Composition testée	de produit accumulé	l'accumulation aux parois par
	sur les parois [g/kg]	rapport à la chaux éteinte
Chaux éteinte de référence	65	-
Mélange à 2% en poids de	40	38%
vermiculite crue		
Mélange à 2% en poids de	32	52%
vermiculite expansée		
Mélange à 2% en poids de	38	42%
perlite expansée		
Mélange à 2% en poids	39	40%
d'attapulgite		
Mélange à 2% en poids de	64	2%
talc		
Mélange à 2% en poids de	60	8%
sépiolite		
Mélange à 2% en poids de	84	- 30%
bentonite		

Tableau 1. Résultats du test d'écoulement dynamique pour la chaux éteinte de référence, des compositions à base de cette chaux, selon l'invention, et des compositions avec des additifs n'améliorant pas l'écoulement dynamique.

Exemple 3

5

Dans cet exemple 3, les additifs de l'exemple 2 ont fait l'objet d'une coupure granulométrique par tamisage, de façon à ne retenir que les particules inférieures à 125 µm.

A la même chaux éteinte qu'à l'exemple 1, on ajoute, de la vermiculite "crue" < 125 μm, à concurrence de 2% en poids de la composition ainsi obtenue, qui fait l'objet d'un mélange afin de l'homogénéiser. La composition est alors soumise au test d'écoulement dynamique, dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1. Le résultat du test montre une très sévère détérioration de l'écoulement par rapport à la chaux sans additif avec 122 g/kg de matière collée aux parois.

- 10 -

De la même manière, des compositions ont été préparées au départ de la chaux éteinte de l'exemple 1, de façon à obtenir des mélanges contenant 2% en poids, respectivement de vermiculite expansée < 125 μm, d'attapulgite < 125 μm et de sable < 125 μm. Les résultats du test sont respectivement de 62, 58 et 57 g/kg de produit accumulé sur les parois par rapport à la masse dosée. Ces formules présentent donc un mauvais comportement à l'écouleme ent dynamique, avec respectivement 5 %, 11 % et 13 % seulement de réduction du collage aux parois.

10

5

Ces résultats démontrent le caractère critique de la distribution de tailles des particules de l'additif utilisé dans l'invention, additif qui peut perdre son efficacité s'il est trop fin.

L'ensemble des résultats de l'exemple 3 est synthétisé au tableau 2.

	Rapport massique	Pourcentage de réduction
Composition testée	de produit accumulé	de l'accumulation aux
	sur les parois [g/kg]	parois par rapport à la
		cha.ux éteinte
Chaux éteinte de référence	65	-
Mélange à 2% en poids de	122	- 88%
vermiculite crue < 125 μm		
Mélange à 2% en poids de	62	5%
vermiculite expansée < 125 μm		
Mélange à 2% en poids de	58	11%
d'attapulgite < 125 μm		
Mélange à 2% en poids de	57	13%
sable < 125 μm		

Tableau 2. Résultats du test d'écoulement dynamique pour la chaux éteinte de référence et dans le cas de formules à base d'additifs < 125 μm.</p>

- 11 -

Exemple 4

Dans cet exemple 4, les additifs de l'exemple 2 ont fait l'objet d'une coupure granulométrique par tamisage, de façon à ne retenir que les particules supérieures à 250 µm.

5

10

15

20

25

30

A la même chaux éteinte qu'à l'exemple 1, on ajoute de la vermiculite "crue" > 250 μ m, à concurrence de 2% en poids de la composition ainsi obtenue, qui fait l'objet d'un mélange afin de l'homogénéiser. La composition est alors soumise au test d'écoulement dynamique, dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1. Le résultat du test montre une nette amélioration de l'écoulement par rapport à la chaux sans additif avec seulement 39 g/kg de matière collée au paroi, soit une réduction de 41%, par rapport à la chaux non traitée.

De la même manière, des compositions ont été préparées au départ de la chaux éteinte de l'exemple 1, de façon à obtenir des mélanges contenant 2 % en poids, respectivement de vermiculite expansée > 250 μ m, d'attapulgite > 250 μ m et de sable > 250 μ m. Les résultats du test sont respectivement de 32, 39 et 42 g/kg de produit accumulé sur les parois par rapport à la masse dosée, signe de compositions présentant un très bon comportement à l'écoulement dynamique. On obtient respectivement 52 %, 40 % et 35 % de réduction du collage aux parois.

Ces résultats confirment le caractère déterminant de la distribution de taille des particules de l'additif.

Cependant, si on utilise comme additif à la chaux de l'exemple 1, du calcaire > 250 µm ou de la dolomie crue (carbonate mixte de calcium et de magnésium) > 250 µm, à raison de 2 % en poids du mélange final, les masses collées aux parois lors du test seront respectivement de 53 et 52 g/kg. Pour rappel, un bon comportement à l'écoulement dynamique est caractérisé par un taux de collage aux parois inférieur à 45 g/kg. Ces dernières formules ne présentent donc pas un comportement satisfaisant à l'écoulement dynamique.

- 12 -

Donc, le fait d'avoir des additifs, dont la taille des particules est grossière, soit supérieure à 250 μm , n'est pas une condition suffisante d'obtention d'une composition présentant un bon écoulement dynamique.

L'ensemble des résultats de l'exemple 4 est synthétisé au tableau 3.

	Rapport massique	Pourcentage de réduction
Composition testée	de produit accumulé	de l'accumulation aux
	sur les parois [g/kg]	parois par rapport à la
		chaux éteinte
Chaux éteinte de référence	65	
Mélange à 2% en poids de	39	41%
vermiculite crue > 250 μm		
Mélange à 2% en poids de	32	52%
vermiculite expansée > 250 μm		
Mélange à 2% en poids de	3 9	40%
d'attapulgite > 250 μm		
Mélange à 2% en poids de	42	35%
sable > 250 μm		
Mélange à 2% en poids de	53	20%
calcaire > 250 μm		
Mélange à 2% en poids de	52	18%
dolomie crue > 250 μm		

Tableau 3. Résultats du test d'écoulement dynamique pour la chaux éteinte de référence et dans le cas de compositions à base d'additifs > 250 μm.

Exemple 5

5

10

15

La chaux éteinte de référence de l'exemple 1 a été sélectionnée dans un séparateur dynamique, de manière à ne conserver que les particules inférieures à 20 µm. Cette chaux éteinte sélectionnée a été testée sur le dispositif d'écoulement dynamique dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1. Cependant, cette chaux sélectionnée présente un moins bon écoulement que la chaux de référence, en raison

de sa plus grande finesse; on n'a pu doser que 0,75 kg de chaux avant un blocage total du dispositif de test. La masse accumulée sur les parois, rapportée à la masse dosée est de 97 g/kg.

Une composition selon l'invention a été préparée au départ de cette chaux éteinte sélectionnée, de manière à obtenir respectivement une composition contenant 2% et 4% de vermiculite expansée. Dans les deux cas, il est possible de doser 2 kg de composition, sans blocage du dispositif. Par ailleurs, la masse accumulée sur les parois, rapportée à la masse dosée est de 39 g/kg pour la composition à 2% de vermiculite et de 22 g/kg pour celle à 4% de vermiculite. La réduction de masse accumulée sur les parois par rapport à la chaux éteinte sélectionnée est respectivement de 60% et 77%.

5

10

15

20

Les résultats de l'exemple 5 sont synthétisés au tableau 4.

	Rapport massique	Pourcentage de réduction de
Composition testée	de produit accumulé	l'accumulation aux parois par
	sur les parois [g/kg]	rapport à la chaux éteinte
Chaux éteinte sélectionnée	97	-
Mélange à 2% en poids de	39	60%
vermiculite expansée		
Mélange à 4% en poids de	22	77%
vermiculite expansée		

Tableau 2. Résultats du test d'écoulement dynamique pour la chaux éteinte sélectionnée et les compositions selon l'invention à base de cette chaux.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

- 14 -

REVENDICATIONS

1. Composition pulvérulente à base d'un composé calcomagnésien répondant à la formule l

$$x Ca A . (1-x) [yMgA+(1-y)MgO],$$
 (I)

5 dans laquelle

15

25

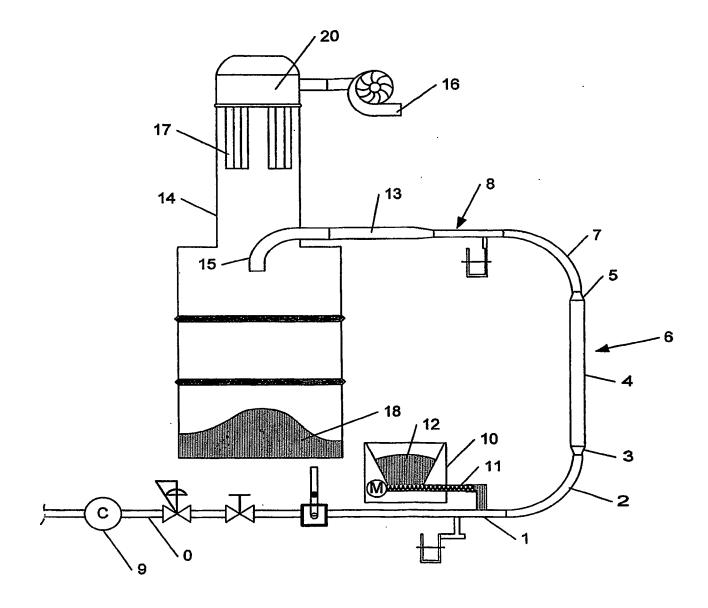
30

A est un groupe =(OH)₂ ou =CO₃, et
 x et y sont des fractions molaires où 0 < x ≤ 1 et 0 ≤ y ≤ 1,
 qui contient, en une quantité inférieure à 5 % en poids de ladite composition, un agent d'écoulement solide minéral choisi parmi le groupe
 10 constitué de la vermiculite, de la perlite, de la terre de diatomée et de la silice, sous la forme de particules présentant une taille supérieure à 90 μm.

- 2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient l'agent d'écoulement en une quantité inférieure ou égale à 3 % en poids, de préférence de l'ordre de 2 % en poids.
- 3. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement solide minéral présente une taille de particules supérieure à 125 µm, et de préférence à 250 µm.
- Composition suivant l'une quelconque des revendi cations 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement solide minéral est du sable.
 - 5. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement solide minéral est de l'attapulgite.
 - 6. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement solide minéral est de la vermiculite crue.
 - 7. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement solide minéral est de la vermiculite expansée.

- 15 -

- 8. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent d'écoulement solide minéral est de la perlite expansée.
- 9. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le composé calco-magnésien est à un degré de pureté supérieur à 90 %, de préférence à 92 % en poids, dans la composition.
- 10. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé calco-magnésien
 10 présente une taille de particules inférieure à 20 μm.



SEARCH REPORT INTERMATIONAL

Internati^^Appllcation No PCT/EP2004/053437

A. CLASSIFICA ATTIRATES OFF RESIDENCE CTT MATTITEERS C01F11/02 C01F11/00

C01F11/18

C09C1/02

C09C1/02

According to International Patent Classification (IPC) orto both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)

COIF C09C

Documentation searched other thaπ minimum documentation to the extent that such documents are included m the fields searched

Electronic data base consultée! during the international search (name of data base and, where practical search terms used)

EPO-Internal , WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Category °	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to daim No
A	WO 01/40576 A (STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS	1-10
•	AKTIEBOLAG ; HAAKANSSON, PHILIP)	}
	7 June 2001 (2001-06-07)	
	claims 1,3	ļ
		1
Α	US 3 598 624 A (DANIEL KAUFMAN)	1-10
	10 August 1971 (1971-08-10)	
	column 3, line 49 - line 67; claims	
Α	US 6 136 085 A (ADAMS JR CHARLES ET AL)	1-10
	24 October 2000 (2000-10-24)	
	claims 5-7	
	ati	
Α	US 3 738 938 A (BARRETT R)	1-10
	12 June 1973 (1973-06-12)	
	claim 1; example 1	
		[
	-/	

X Further documents are listed in the continuation of box C	Patent family members are listed in annex
 Spécial catégories of ciled documents A' document defining the gênerai state of lhe an which is not considered to be of particular relevance "E" carlier document but published on or after the international filing date 'L" document which may throw doubts on pnomy claum(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified) O document referring to an oral disclosure, use exhibition or other means P " document published prior to lhe international filing date but later than the pποπty date claimed 	"T" later document published after the international filing date or prority date and not in conflict with the application but cited to understand The pπnσple or theory underlying the invention 1x" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is Taken alone Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art '&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 30 November 2005	Date of mailing of the international search report 06/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tcl (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 cpo ni, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer ZaIm, w

INTE AATIONAL SEARCH REPORT

Internati^Application No
PCT/EP2004/053437

_		PCT/EP2004/053437			
C.(Continua	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Calegory °	Citation of document, with indication, where approp rate, of the relevant passages	Relevant to daim No			
A	EP O 773 912 A (KOCH MARMORIT GMBH) 21 May 1997 (1997-05-21) daims 1,3,4	1-10			
A	US 5 422 092 A (MIYATA SHIGEO) 6 June 1995 (1995-06-06) the whole document				

INTEMATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatifivapplication No
PCT/EP2004/053437

Patent document cited m search report	}	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0140576	A	07-06-2001	ΑU	1911001	A	12-06-2001
			SE	516810	C2	05-03-2002
			SE	9904353	A	31-05-2001
US 3598624	A	10-08-1971	NONE			
US 6136085	A	24-10-2000	WO	0026305	A1	11-05-2000
us 3738938	A		NONE			
EP 0773912	A		AT	163633	T	15-03-1998
			ΑU	3254895	A	04-03-1996
			DK	773912	Т3	21-12-1998
			WO	9604217	Al	15-02-1996
			ΡI	970432	A	31-01-1997
US 5422092	Α	06-06-1995	us Us	5480929	A	02-01-1996

RAPPORT DE REQKRCHE INTERNATIONALE

Demand^Brnationale PCT/EP2004/053437

A. CLASSEIUIENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C09C1/02 C01F11/18 C09C1/02 C01F11/00 C01F11/02 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la lois selon la classification nationale et la CIB B DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documenlation minimale consultée (système de classification survi des symboles de classement) COIF C09C Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable termes de recherche utilises) EPO-Internal , WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS no des revendications visées Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents Catégorie ° 1-10 WO 01/40576 A (STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS Α AKTIEBOLAG ; HAAKANSSON, PHILIP) 7 juin 2001 (2001-06-07) revendications 1,3 1-10 US 3 598 624 A (DANIEL KAUFMAN) A 10 août 1971 (1971-08-10) colonne 3, ligne 49 - ligne 67; revendications US 6 136 085 A (ADAMS JR CHARLES ET AL) 1-10 A 24 octobre 2000 (2000-10-24) revendications 5-7 1-10 US 3 738 938 A (BARRETT R) Α 12 juin 1973 (1973-06-12) revendication 1; exemple 1 -/-Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents X I document ultérieur publie après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théone constituant la base de l'invention ° Catégories spéciales de documents cites "A" document définissant l'état général de la technique non considéré comme particulièrement pertinenl 'E' document anténeur mais publié à la date de dépôt international ou après cette date 'X" document particulièrement pertinent l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *L* document pouvant |eter un doute sur une revendication de pnorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) document part au document consideré solement de document particulièrement pertinent, l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à ane exposition ou tous autres moyens P document publié avant la date de dépôt international, mais posténeuremenl à la date de priorité revendiquée '&' document qui fait partie de la même famille de brevets Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 06/12/2005 30 novembre 2005 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Fonctionnaire autorisé Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040 Tx 3 i 651 epo ni Fax (+31-70) 340-3016

ZaIm, W

RAPPORT DE REOFRICHE INTERNATIONALE

Demand^rnationale No
PCT/EP2004/053437

	PCT/EP2004/05343			
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie ^c	Identification des documents cités, avec, le cas échéant,	l'Indication des passages	pertinents	no des revendications visées
A	EP O 773 912 A (KOCH MARMORIT	GMBH)		1-10
	21 mai 1997 (1997-05-21) revendications 1,3,4			
A	 US 5 422 092 A (MIYATA SHIGEO)			
^	6 juin 1995 (1995-06-06)			
	le document en entier			
	,			
	{			{
				}
				ĺ

RAPPORT DE REOKRCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demand^Pernationale No
PCT/EP2004/053437

Document brevet cite a u rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0140576	Α	07-06-2001	ΑU	1911001 A	12-06-2001
			SE	516810 C2	05-03-2002
			SE	9904353 A	31-05-2001
US 3598624	A	10-08-1971	AUCUN		
υs 6136085	A	24-10-2000	WO	0026305 Al	11-05-2000
US 3738938	A	12-06-1973	AUCUN		
EP 0773912	Α	21-05-1997	AT	163633 T	15-03-1998
			AU	3254895 A	04-03-1996
			DK	773912 T3	21-12-1998
			WO	9604217 Al	15-02-1996
			PI	970432 A	31-01-1997
US 5422092	Α	06-06-1995	us	5480929 A	02-01-1996